#### ORGANIC EL DEVICE

Publication number: JP2005032618

Publication date: 2005-02-03

Inventor: SUZUKI HARUMI; KIDO JUNJI Applicant:

Classifications

DENSO CORP: KIDO JUNJI

- International:

H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; H05B33/14;

H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; H05B33/14

- european:

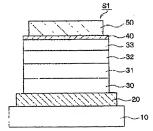
Application number: JP20030271759 20030708 Priority number(s): JP20030271759 20030708

Report a data error here

#### Abstract of JP2005032618

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress damages of a hole injection layer at the time of forming an upper electrode and realize a high hole injection efficiency in the organic EL element having a top emission structure with a transparent upper electrode functioning as an anode. SOLUTION: This is an organic EL element in which a luminous layer 31 composed of an organic EL material, a hole injection layer 40, and the upper electrode 50 functioning as an anode are formed in order on a lower electrode 20 functioning as a cathode. The upper electrode is made of ITO or the like transmitting visible light and the hole injection layer 40 contains an inorganic material made of oxide or the like of transition metal based such as vanadium oxide or the like and has an electron receptiveness.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19) 日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号 特曜2005-32618

### (P2005-32618A) (43) 公開日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	F I		テーマコード(参考)	
HO5B 33/22	HO5B 33/22	D	3K007	
HO5B 33/14	HO5B 33/14	A		

# 審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 10 頁

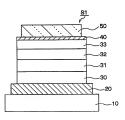
		M.Trus 4	不明不 明不明の数 0 〇 0 (王 10 貝)	
(21) 出願番号	特願2003-271759 (P2003-271759)	(71) 出題人	000004260	
(22) 出願日	平成15年7月8日 (2003.7.8)		株式会社デンソー	
			爱知県刈谷市昭和町1丁目1番地	
		(71) 出願人	501231510	
		( -) -	城戸 淳二	
			山形県米沢市林泉寺3-12-16	
		(74) 代理人	100100022	
			弁理士 伊藤 洋二	
		(74) 代理人	100108198	
		10.7.11	弁理士 三浦 高広	
		(74) 代理人	100111578	
		, ., .	弁理士 水野 史博	
		(72) 発明者	鈴木 時視	
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会	
			社デンソー内	
			最終頁に続く	

## (54) 【発明の名称】有機EL素子

#### (57)【要約】

【課題】 隔極として機能する透明な上部電極を有する トップエミッション構造の有機 B L 素子において、上部 電極を形成する際のホール社入層のダメージを抑制し、 高いホール社入効率の確保を実現する。

【解決手段】 除極として機能する下部電極2の上に 有機 B L 材料からなる発光層 3 1、ホール注入層 4 0、陽極として機能する上部電機 5 0を順次時成してなる 有機 B L 素子において、上部電機は、可規外を透過する 1 T O等からなるものであり、ホール注入層 4 0 は、酸 化パナシウム等の運移金属系の酸化物等からなる無機材 料を含むものであって電子姿容性を有するものである。 「溶析図】 図 1



30

40

【特許請求の範囲】

【請求項1】

陰極として機能する下部電板 (20) の上に、有機 E L 材料からなる発光層 (31)、ホール注入層 (40)、陽極として機能する上部電極 (50) を順次形成してなる有機 E L まそにおいて

前記上部電極は、可視光を透過するものであり、

前記ホール注入層は、無機材料を含むものであって電子受容性を有するものであることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項2】

前記ホール注入層 (40)は、2nm以上20nm以下の厚さであることを特徴とする請 10 求項1に記載の有機 EL素子。

【請求項3】

前記ホール注入層 (40) は、前記無機材料として遷移金属系の酸化物を含むものであることを特徴とする請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項4】

前記遷移金属系の酸化物は、酸化パナジウム、酸化モリブデンおよび酸化ルテニウムから 選択されるものであることを特徴とする請求項3に記載の有機EL素子。

【請求項5】

前記ホール注入層 (40) は、無機物のルイス酸もしくは有機物のルイス酸が添加された ものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の有機 E L 素子。

【請求項6】

前記ホール注入層 (40) の直下に位置する下地層として、ホール輸送層 (33) として の鋼フタロシアニンからなる膜が形成されていることを特徴とする請求項 1ないし5のい ずれか一つに記載の有機 E L 業子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子に関する。

【背景技術】

[0002]

有機 E L 素子は、自己発光のため視認性に優れ、かつ、数 V ~数 T V の低電圧駆動が可能なため駆動回路を含めた軽量化が可能である。そこで薄膜型ディスプレイ、照明、パックライトとしての活用が期待できる。

[0003]

このような有機 E L 素子は、一般に、基板の上に下部電極、有機 E L 材料からなる発光 層、上部電板を順次形成してなり、下部電極を I T O (インジウムチンオキサイド)等の 透明導電膜等からなる陽極として機能させ、上部電極を金属膜等からなる陰極として機能 させて発光層に電荷を注入し、発光を行うようにしている。そして、この一般的な構成で は、発光層の光は下部電極側から取り出される。

[0004]

このような一般的な構成に対して、上部電極を1 T O 等からなる透明電板として可視光 を透過するものとし、発光層からの光を上部電極側から取り出す構成にしたものがある。 このような構成はいわゆるトップエミッション構造といわれている。

[0005]

このトップエミッション構造を採用する場合、パネル全体が適用であるデパイスを形成することが可能である。また、トップエミッション構造にすることで、アクティブ駆動で問題となる閉口率の向上が見込まれ、輝度低下特性の優れたデパイスも形成可能である。 【0006】

この開口率の向上について具体的に述べると、アクティブ駆動では、各面素毎に下部電極の下側に画素駆動用のTFT (薄膜トランジスタ)が設けられるが、下部電極側から光

の取り出しを行う場合、両素中にTFTが占める領域では光が透過せず、その領域の分、 開口率が小さくなる。

[0007]

しかし、上部電極側から光の取り出しを行う場合、TFTの領域に関係なく光を取り出すことができ、開口率低下の問題は回避される。

[0008]

従来では、このようなトップエミッション構造の場合、通常、下部電極側を陽極として 機能させ、上部透明電極を陸極として機能させる構成としている(例えば、特許文献 1 参 駅)。そのために、陰極である透明電極からの電子注入特性をいかに向上させるかがポイ ントであった。

[0009]

上記した一般的な構成では、陰極はA I (アルミニウム) 等の金属である。例えばA I の仕事関数は3 . 8 e V 程度なので、上記の一般的な構成では、適切な電子注入電極すなちち陰極が実現できている。しかし、I T O 等の透明電極を整極とする場合、例えば、I T O の仕事関数は5 e V 程度であるので電子注入性に劣るものとなる。

[0010]

この問題を回避するために、最近、トップエミッション構造において、下部電極を陰極 として機能させ、上部透明電極を陽極として機能させるものが、数は少ないものの提案さ れている (非特許文献 1 参照)。

[0011]

この非特許文献1のなかで、上部透明電極を陽極として利用する場合の課題として、上部透明電極からのホールの注入が問題となることが明らかにされている。これは、陽極の 仕事関数の不整合によってホールの注入が行われにくくなることが原因であるとされている。

[0012]

具体的には、上記の一般的な構成において、下部透明電極を陽極として用いる場合には 、下部透明電極を形成した後、その電極をUV(紫外線)やプラズマを用いた表面処理等 によって表面の質(酸化)をすることが可能である。それによって、陽極である下部透明 電極の仕事関数を大きくして、ホールの注入障壁を小さくすることが可能である。

[0013]

しかし、上記非特許文献1に記載のトップエミッション構造のように、上部透明電極を 陽極として利用する場合は、有機膜の上に直接、上部透明電極を形成することになる。そ のため、上述した表面改質の手法が、陽極である上部透明電極に対して使用できず、上部 透明電極のホールの注入障壁が大きいままであり、ホール注入効率が非常に小さくなる。 【0014】

これに対して、さらに、上記非特許文献 I では、ペンタセンという非常に導電率の高い 有機材料を、ホール注入層として上部透明電機の下地に 40 n m 程度形成することで、ホ ール注入効率が向上することが述べられている。

【特許文献1】特表2000-507029号公報

[非特許文献1] T. Dobbertin, 外8名, 「Inverted top—emitting organic light—emitting diodes using sputter—deposited anodes」, APPLIED PHY SICS LETTERS, (米国), VOLUME 2, NUMBER 2, p. 284—286

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0015]

ところで、上記非特許文献 I に記載のトップエミッション構造において、上部透明電極 を形成する場合、すなわち上部電極として I T O 等の透明導電膜を成膜する場合には、通 常スパッタ法が用いられる。

10

20

30

30

50

20

[0016]

しかしながら、この場合、そのスパッタ時に下地の有機膜すなわちホール注入層である ペンタセンが熱やイオンによりダメージを受けて、ホール注入性が低下することが問題と なる。

[0017]

本発明は上記問題に鑑み、陰極として機能する下部電極の上に、有機EL材料からなる 発光層、ホール注入層、隠極として機能する上部電極を順次形成してなるトップエミッシ 明視造の有機EL素子において、上部電極を形成する際のホール注入層のダメージを抑 制し、高いホール注入効率の確保を実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0018]

上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明では、陰極として機能する下部電極(20)の上に、有機EL材料からなる発光層(31)、ホール注入層(40)、陽極として機能する上部電極(50)を順次形成してなる有機EL素子において、前記上部電極は、可視光を透過するものであり、前記ホール注入層は、無機材料を含むものであって電子要容性を有するものであることを特徴としている。

[0019]

本発明は、実験的に見出されたものであり、本発明のホール注入層(40)は、無機材料を含むものであるため、有機膜からなる従来のホール注入層に比べて熱やイオンによる ダメージを受けにくい。また、電子受容性を有するのでホール注入層として適切に機能する。

[0020]

よって、本発明によれば、陽極として機能する透明な上部電極 (50) を有するトップ エミッション構造の有機 E L 素子において、上部電極 (50) を形成する際のホール注入 個 (40) のダメージを抑制し、高いホール注入効率の確保を実現することができる。 [0021]

請求項2に記載の発明では、前記ホール注入層 (40)は、2 nm以上20 nm以下の厚さであることを特徴とする。

[0022]

ホール注入層 (40) が機すぎると、上部電極形成時にダメージが入りやすくホール注入層として機能しにくく、厚すぎると、ホール注入層中のホール移動の抵抗成分が大きくなり、ホール註入効率が低下しやすい。本発明者の検討によれば、ホール注入層 (40) が2nmか520nmの炭厚であり、好ましくは3nmか510nm程度であればよい。 [0023]

請求項3に記載の発明では、前記ホール注入曆(40)は、前記無機材料として遷移金属系の酸化物を含むものであることを特徴とする。

[0024]

一般に酸化物は絶縁性であるが、遷移金属系の酸化物は電子受容性を有するため、ホール注入層として適切に機能する。そのため、ホール注入層(40)に含まれる無機材料として、遷移金属系の酸化物を含むものを採用することができる。

[0025]

具体的に、遷移金属系の酸化物としては、請求項 4 に記載の発明のように、酸化パナジウム、酸化モリブデンおよび酸化ルテニウムから選択されるものを採用することができる

[0026]

また、請求項5に記載の発明のように、ホール注入層(40)は、無機物のルイス酸も しくは有機物のルイス酸が添加されたものとしてもよい。それによれば、電子受容性が高 まり、ホール注入性のさらなる向上が実現できる。

[0027]

具体的に、無機物のルイス酸としては塩化第二鉄等が挙げられ、有機物のルイス酸とし

てはDDQ(ジシアノージクロロキノン)、TNF(トニトロノフルオレノン)、TCN O (テトラシアノキノジメタン) 等が挙げられる。

[0028]

請求項6に記載の発明では、前記ホール注入層(40)の直下に位置する下地層として . ホール輸送層(33)としての鋼フタロシアニンからなる膜が形成されていることを特 徴とする。

[0029]

ホール注入層(40)としてはイオン化ポテンシャルが小さい方が、陽極である上部電 極(50)からホール注入層(40)を介して発光層(31)へ、ホールが注入されやす い。その点、銅フタロシアニンは比較的イオン化ポテンシャルが小さいので、上部電極( 50)から発光層(31)へのホールの注入がスムーズになる。

[0030]

さらに、銅フタロシアニンは、アモルファスではなく結晶性の膜であるので、有機膜に 比べて銅フタロシアニン膜自体が熱に対して安定である。そのため、銅フタロシアニン膜 の上に位置し無機材料を含む膜であるホール注入層(40)が、高温で剥離しにくいもの になる。

[0031]

なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関 係を示す一例である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0032]

以下、本発明を図に示す事施形態について説明する。なお、以下の各実施形態相互にお いて、同一の部分には図中、同一符号を付してある。

[0033]

(第1実施形態)

図1は本発明の第1実施形態に係る有機 E L 素子 S 1 の 概略 断面 構成を示す 図である。 基板 1 ∩は、可視光を透過可能な基板つまり透明基板であり、ガラスや透明樹脂からなる 。本例では、基板10はガラス基板10である。

[0034]

ガラス基板10の上に、陰極として機能する下部電極20が形成されている。本例では 、下部電極20は、100nm程度の厚さの反射電極として銀とマグネシウム (Ag-M g) を9:1で共蒸着した層からなる。 [0035]

下部電極20の上には、有機EL材料からなる発光層31を含む有機層30、31、3 2、33が形成されている。これら有機層30~33は一般的な有機EL素子に用いられ るホール輸送性材料、電子輸送性材料、蛍光色素等を採用することができる。 [0036]

本例では、図1において下部電極20の直上に位置する電子輸送層30は、アルミキノ リノール (A1 q 3) を20 n m 蒸着した層からなり、その上に位置する発光層 3 1 は、 Ala3を40nm蒸着した層からなる。

[0037]

また、その上に位置するホール輸送層32、33は2層構成となっており、下から順に 、αーナフチル・フェニル・ベンゼン (α-ΝΡD) を40nm蒸着してなるホール輸送 層32、銅フタロシアニン(CuPc)を15nm蒸着してなるホール輸送層33となっ ている。

[0038]

ホール輸送層33の上には、ホール注入層40が形成されている。本実施形態では、ホ ール注入層40は、無機材料を含むものであって電子受容性を有するものである。そして 、ホール注入層40は、2nm以上20nm以下の厚さであることが好ましい。

[0039]

50

40

20

30

50

このようなホール注入暦40は、無機材料として遷移金属系の酸化物を含むものにする ことができる。具体的に、遷移金属系の酸化物としては、酸化パナジウム、酸化モリブデンおよび酸化ルテニウム等から選択されるものを採用することができる。 【0040】

本例では、ホール注入層 4 0 は、酸化パナジウム  $(V_2O_5)$  を 5 n m 蒸着してなる層としている。そして、ホール注入層 4 0 の上には、陽極として機能する上部電極5 0 が形成されている。本例では、上部電極5 0 は厚さ 1 5 0 n mの I T O としている。

[0041]

[0042]

[0043]

そして、スパッタ法により厚さ150nmのITO 関からなる上部電極50を形成する。ここで、スパッタ条件は、ブラズマパワーは5nm/min (パワー:500W程度)、アルゴンガスも微量の酸素を導入して成膜することができる。こうして、上記した本例 20 の有機 BL素子 S1ができあがる。

[0044]

ところで、本実施形態のホール注入層40は、無機材料を含むものであるため、上記したベンタセンのような有機関からなる従来のホール注入層に比べて熱やイオンによるダメージを受けにくい。また、電子受容性を有するのでホール注入層として適切に機能する。 【0045】

よって、本実施形態によれば、陽極として機能する透明な上部電極50を有するトップ エッション構造の有機 EL業子S1において、上部電極50を形成する際のホール注入 圏 40のダメージを抑制し、高いホール注入効率の確保を実現することができる。

[0046]

また、上述したように、ホール注入層 4 0 は、2 n m以上 2 0 n m以下の厚さであることが好ましいが、これは、ホール注入層 4 0 が 薄すぎると、上部電極 5 0 の形成時にダメージが入りやすくホール注入層 6 して機能せず、厚すぎると、ホール注入層 4 0 中のホール移動の抵抗成分が大きくなり、ホール注入効率が低下するためである。

[0047]

本発明者の検討によれば、ホール注入層40が2nmから20nmの膜厚であり、好ましくは3nmから10nm程度であればよい。

[0048]

また、上述したように、ホール注入層40に含まれる無機材料として遷移金属系の酸化 物を採用できるが、これは、一般の酸化物が絶縁性であるのに対して、遷移金属系の酸化 物は電子受容性を有するため、ホール注入層として通知に機能するためである。

[0049]

本実施形態の有機 E L 素子 S 1 の効果について、具体的に述べる。上記したガラス基板 1 0 の上に、A g -M g からなる下部電機 2 0 、A 1 q 3 からなる電子輸送層 3 0 、発光層 3 1 、それぞれ a -N P D 、C u P c からなるホール輸送層 3 2 、3 3 、V 2 O 5 からなるホール注入層 4 0 、I T O 限からなる上部電極 5 0 を順次形成してなる有機 E L 業子 S 1 を形成した。

[0050]

この有機 E L 素子 S 1 については、色度座標 (0.3 2 0、 0.63) の緑色発光が得られることを確認した。そして、この有機 E L 素子 S 1 の発光特性を調べた結果を図 2

に示す。図2では、比較例として図1においてホール注入層40の無い構成とした素子に ついての発光特性も並記してある。

[0051]

本実施形態の有機 E L 業子 S 1 によれば、図 2 に示すように、その発光特性として、6 0 m A / c  $m^2$  で 1 0 0 0 c d /  $m^2$  の高輝度 な素子が得られた。また、発光効率は、図 2 中のグラフ線の 傾きから求められるが、本実施形態では、ホール注入層 4 0 の無い比較例 の素子と比べて、発光効率は 2 倍の 1 . 6 c d / A に向上した。また、本実施形態では発光面も入りは無く B 4 であった。

[0052]

さらに、上記した本実施形態の例では、ホール注入暦 4 0 の直下に位置する下地層として、ホール輸送層 3 3 としての C u P c からなる膜が形成されていることも特徴である。 【0 0 5 3】

ホール注入層40としてはイオン化ポテンシャル(Ip)が小さい方が、陽極である上部電機50からホール注入層40を介して発光層31へ、ホールが注入されやすい。その 点、CuPcは比較的Ipが小さいので、上部電極50から発光層31へのホールの注入 がスムーズになる。

[0054]

さらに、CuPcは、アモルファスではなく結晶性の腰であるので、有機膜に比べてC uPc膜自体が熱に対して安定である。そのため、CuPc膜33の上に位置し無機材料 を含む膜であるホール社入層40は、高温で剥離しにくいものになり、安定した膜となる

[0056]

(第2実施形態)

図3は、本発明の第2実施形態に係る有機EL素子S2の概略斯面構成を示す図である。 本実施形態は、上記第1実施形態において、電子輸送層30と発光層31との間にホー ルブロック層60を介在させたことが相違点である。

[0057]

このホールブロック層 60 により、発光層 31 から電子輸送層 30 へのホールの突き抜けを防止するようにしている。

[0058]

具体的には、基板10、下部電極20、有機膜30、31、32、33、ホール注入層40、上部電極50は、上記第1実施形態と同様の材質例とすることができる。

[0059]

そして、ホールブロック層 6 0 としては、蒸着法により形成された厚さ 2 0 n m の 1 p (イオン化ポテンシャル) >6 . 0 e V の材料からなる層とすることができる。例えば B C P (2, 9 - 9 +

[0060]

このような具体的な構成とした本実施形態の有機 B L 素子 S 2 によれば、その発光効率 は、上記図 2 に示した第 1 実施形態の有機 B L 素子の発光効率に比べて 2 c d / A に向上 した。

[0061]

この結果は、ホール注入層40を形成することで、発光層31において過剰なホールが 存在することを示し、さらに、ホールプロック層60を挿入することで、下部電極20で ある陰極に突き抜けるホールを抑制したことが発光効率の向上に寄与していることを示す [0062]

そして、このことは、本実施形態および上記第1実施形態のようにホール注入性を改善 した場合、反対側の陰極である下部電極20側からの電子との注入パランスをいかに整え るかが発光効率の向上に重要であるかを示している。

[0063]

(第3実施形態)

また、ホール注入層 4 0 としては、無機物のルイス酸もしくは有機物のルイス酸が添加されたものであってもよい。

[0064]

無機物のルイス酸としては塩化第二鉄等が挙げられ、有機物のルイス酸としてはDDQ (ジシアノージクロロキノン)、TNF(ドニトロノフルオレノン)、TCNQ(テトラ シアノキノジメタン)等が挙げられる。

[0065]

例えば、そのような本実施形態のホール注入暦 4 0 としては、DDQ(ジシアノージクロコキノン)を、酸化パナジウム( $V_2O_8$ )に 5% ドープした構造とすることができる。これは、共蒸業により形成することができる。

[0066]

このような構成としたホール注入層 4 0 において、上記した各ルイス酸のドープ濃度は、酸化パナジウム等のホール注入・輸送性材料に対して 1 0 倍以内程度がよい。

[0067]

これは、10 倍を超えると酸化分子すなわち酸化パナジウム等の膜中濃度が振端に少なくなり、上部電極50 の形成時におけるホール注入層40 のダメージ防止の効果が発現しにくくなるためである。

[0068]

なお、上記各実施形態において示した各例の素子構造は、単純化した素子構造であり、 下部電板20や発光層31等は、他の構造を使ってもよい。

[0069]

例えば、上記例では、発光層31 に蛍光色素をドープしていないが、ドープしてもよい。また、下部電極20 に透明電極を用いれば、非発光時には透明で、発光時に両面から発光を確認する構成とすることも可能である。

[0070]

また、ホール注入層 4 0 の形成方法として、その下地の有機膜の分解などを避けるため に、ダメージの入りにくい蒸輸法を用いたが、成膜法などの工夫により、スパッタなどの 他の方法を用いることも可能である。

[0071]

また、一方で、上部透明電板の構造すなわちトップエミッション構造ではなく、上述した一般的な構造の有機 E L 素子ではあるけれども、ホール注入層として、酸化パナジウムを用いたものが、特開平9-63771号公報に提案されている。

[0072]

この場合、トップエミッション構造でないことから、下部電極であるITOの表面処理 後にホール注入層を形成できるため、ホール注入層を30nmと厚い酸化パナジウム層に することで高いホール注入効率を得ている。

[0073]

つまり、この従来公報における酸化パナジウムを用いた構成は、ITOの表面処理が可能な一般的な有機 EL素子構造におけるものであり、本発明とは課題が違う。また、電荷注入層としての酸化パナジウム層のメカニズムも違うと考えており、その結果、上記実施 忠忠では、酸化パナジウム層は厚さが 2nm程度と薄くてもホール注入特性を向上させている。

【図面の簡単な説明】

10

20

40

50

- [0074]
- 【図1】本発明の第1実施形態に係る有機 EL素子を示す概略断面図である。
- 【図2】第1実施形態に係る有機EL素子の発光特性を示す図である。
- 【図3】本発明の第2実施形態に係る有機 E L 素子を示す概略断面図である。
- 【符号の説明】
- [0075]
- 20…下部電極、31…発光層、
- 33…ホール注入層の直下に位置する下地層としてのホール輸送層、
- 40…ホール注入層、50…上部電極。







フロントページの続き

 (72)発明者 城戸 淳二

 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9丁目4番地3

 Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB14 DB03 FA01